

⑤ 公表特許公報(A)

平1-501046

⑥ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

審査請求 未請求

⑦ 公表 平成1年(1989)4月13日

B 01 D 13/00  
13/01

1 0 2

C-8014-4D  
6853-4D

予備審査請求 未請求

部門(区分) 2(1)

(全 16 頁)

⑧ 発明の名称 中空繊維フィルターの洗浄方法

⑨ 特 願 昭62-505568

⑩ 翻訳文提出日 昭63(1988)5月6日

⑪ 出 願 昭62(1987)9月4日

⑫ 国際出願 PCT/AU87/00301

⑬ 国際公開番号 WO88/01529

⑭ 国際公開日 昭63(1988)3月10日

優先権主張 ⑮ 1986年9月4日 ⑯ オーストラリア(AU) ⑰ PH 7847

⑱ 1987年1月19日 ⑲ オーストラリア(AU) ⑳ PH 9928

① 発 明 者 フォード、ダグラス・ライオン

オーストラリア連邦、ニュー・サウス・ウェールズ 2122、イーストウッド、トレローニ・ストリート 17

② 発 明 者 パートン、ノエル

オーストラリア連邦、ニュー・サウス・ウェールズ 2073、ウエスト・ビンブル、ドンカスタ・アベニュー 4

③ 出 願 人 メムテック・リミテッド

オーストラリア連邦、ニュー・サウス・ウェールズ 2150、パラマツタ、マクエリ・ストリート 60

④ 代 理 人 弁理士 野村 滋 衛 外1名

⑤ 指 定 国 AT(広域特許), AU, BE(広域特許), CH(広域特許), DE(広域特許), DK, FR(広域特許), GB(広域特許), IT(広域特許), JP, LU(広域特許), NL(広域特許), NO, SE(広域特許), US

請 求 の 範 囲

〔1〕一連の薬品洗浄サイクルに中空繊維を掛ける繊維フィルター洗浄に於いて最終の洗浄サイクル後の一定時に於ける積分ろ過液流量が洗浄サイクルに要した時間と最終の洗浄サイクル後の経過時間との和で乗じた間隔ろ過液流量に等しくなった時に洗浄サイクルを実施することを特徴とする中空繊維フィルター洗浄方法。

〔2〕洗浄サイクルが液体及び／又は気体逆流で行われることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

〔3〕洗浄が圧さく液体及び気体によるものであり、圧さく液体を繊維内腔に透過させ細孔を延伸することにより残留固形物を洗い出し、次に気体による逆流を行い大きい細孔を更に延伸してそこに残留の固形物を離脱せしめることを特徴とする第1項記載の方法。

〔4〕

〔1〕各圧さく液体及び／又は気体による逆流のサイクル後に生ずるろ過液流量の減少率からろ過液流量と時間の関係を表わす方程式を算出する工程と、

〔11〕各逆流のサイクル毎に要した時間とろ過液流量のロスを測定する工程と、

〔111〕ろ過液流量、ろ過時間及びろ過液流量と時間の関係から液体及び又は気体による逆流の最適実施時

間を算定する工程からなるフィード・ストックろ過後に中空繊維フィルターの洗浄最適化方法。

〔5〕各逆流のサイクル後のろ過液流量のピーク値の減少率と薬品洗浄のために要した時間とろ過液から、薬品洗浄するために要するろ過液を中断する最適時間を算出する工程を含む第4項記載の方法。

〔6〕各液体及び／又は気体による逆流の後に動物被膜が繊維上に積層するまでの過渡をフィード・ストックに戻す工程を含む第4項又は5項記載の方法。

〔7〕ろ過液流量(Y)と時間(T)の関係を次の式から求めることを特徴とする第4項記載の方法。

$$Y = \frac{100 - C}{(1 + MT)^N} + C$$

ここでMは定数、Nは定数、Cは長時間後のろ過液流量を表わす定数である。

〔8〕各逆流のサイクル後のろ過液流量のピーク値の減少率と薬品洗浄のために要した時間とろ過液から薬品洗浄のために要するろ過液を中断する最適時間を算出する工程を含む一連の液体及び／又は気体による逆流の後の中空繊維フィルターの薬品洗浄の最適方法。

〔9〕洗浄が圧さく液体及び気体によるものであり、圧さく液体を繊維内腔に透過させ、細孔を延伸することにより残留固形物を洗い出し、次に気体による逆流を

行い大きい細孔を更に延伸してそこに残留固形物を離脱せしめることを特徴とする第4項乃至8項記載の方法。

〔10〕

(i) ろ過すべきフィード・ストックをフィルターの外周に導入することにより、(a) 液体の一部が繊維を通過し繊維の内腔からろ過液として抽出され、(b) 固形物の一部が繊維の表面又は内部に残留し他の固形物は液体と共にフィルターから取除かれるようにする工程、

(ii) 圧きく液体及び／又は気体による逆洗いを行うことにより残留固形物を剥せつする工程、

(iii) 各圧きく液体及び／又は気体による逆洗いの後のろ過液流量の減少率からろ過液流量と時間の関係を表わす方程式を試算する工程、

(iv) 各逆洗いサイクルに於ける時間のロスとろ過液消費量を評価する工程、

(v) ろ過液ロス、時間ロス及びろ過液と時間の関係から連続的液体又は気体逆洗いの最適時間と方法を算定する工程、

(vi) 最適時に前記逆洗いを行う工程、

とからなる細孔中空繊維フィルターの作動方法。

〔11〕各逆洗いサイクル後のろ過液流量のピーク値の減少率と薬品洗浄のために要した時間とろ過液から、薬品洗浄のためにろ過作業を中断する最適時間を算出し、

ード・ストックに裏す手段、

(v) ろ過液流量の減少率を測定する手段、

(vi) 逆洗いに生じたる過液ロスと時間ロスを考慮し最適逆洗いの度数を算出する手段、

とからなる動的平衡形成を維持しながら所定の逆洗いを自動的に行う装置。

〔14〕

(i) 中空有孔繊維の外周にフィード・ストックを導入し、繊維の内腔からろ過液を抜き取る手段、

(ii) 繊維の腔から内腔を通して液体及び／又は気体による逆洗いを行う手段、

(iii) 任意の時点に於ける瞬間ろ過液流量を決定する手段、

(iv) 最終の逆洗い又は薬品洗浄後の積分ろ過液流量の測定手段、

(v) 積分ろ過液流量が逆洗いに要した時間と最終逆洗いの経過時間の和で乗じた瞬間ろ過液流量に等しくなった時に繊維に逆洗いサイクルを実施する手段とからなるフィード・ストックのろ過並びに液体及び／又は気体による逆洗い装置。

かつ一連の逆洗いサイクルに薬品洗浄する工程を含む第10項記載の方法。

〔12〕

(i) ろ過すべきフィード・ストックを容器内の有効中空繊維の外表面に導入し、該繊維の内腔からろ過液を抜き取る手段、

(ii) 液体及び逆洗い媒体を繊維内腔内に導入する手段、

(iii) 一定時間に亘ってろ過液流量を測定する手段、

(iv) ある時点に於ける瞬間ろ過液流量を測定する手段、及び

(v) 一定時間に亘るろ過液流量が一定時に加算した経過時間で掛けた瞬間ろ過液流量に等しくなる時を測定する手段、

からなるフィード・ストックのろ過並びに液体及び／又は気体によるフィルターの逆洗い装置。

〔13〕

(i) 中空有孔繊維の外周にフィード・ストックを導入する手段、

(ii) 繊維腔から繊維内腔を通して液体及び気体逆洗いを行う手段、

(iii) フィルター内の繊維に一定の逆洗いを自動的に行う手段、

(iv) ろ過液の質を感知し、不良の場合、ろ過液をフィ

## 明 細 書

### 中空繊維フィルターの洗浄方法

#### 発 明 の 分 野

本発明は細孔中空繊維フィルターから固形物を洗浄除去する方法に関する。

#### 技 術 の 背 景

国際特許出願PCT/AU84/00192号及びPCT/AU86/00049号は弾性細孔中空繊維フィルターを逆洗い(backwash)する方法を開示している。この種のフィルターは数等の容器に多数の繊維束を入れたものろ過すべき液(即ちフィード・ストック)を流し込むようになっている。

ろ過作業はろ過された液が濃縮された固形物のいずれかを回収することであるが、ろ過液の一部は繊維の腔を通り繊維の内腔より吸収される。

フィード・ストック中の固形物は容器から出るか繊維の上又は内部に留まる。この残留固形物はフィルターの汚れ又は閉塞の原因となる。

従来の腔内減圧型マイクロフィルターはフィード・ストックを繊維の内面に圧入して逆流を起こすことにより繊維の腔を洗い流し固形物の残留閉塞を遅らせる構造になっている。

前記のPCT出願の場合にはフィード・ストックを繊維

の外面に当てるようになっていゝため、流速が落ち乱流も少なくなるので濾維の細孔の閉塞が進むことになる。

この細孔の閉塞を防ぐのに逆洗いの方法を用いる。逆洗いのサイクルの初段では液体の濾維の内腔に流し込み濾維の壁に付着した固形物をはき除ける。第2の段階では気体を流し込み濾維の内腔を押しひろげ付着残留固形物を取除く。

上記の逆洗いの方法によりろ過液の流量は最初の値までではないが可成り上昇する。この流量の減少は濾維の細孔に1部残留する固形物が原因している。サイクルを重ねるに従ひこの流量減少により濾維のろ過能力も減少する。従つて最終的には高価で時間の掛かる化学洗浄が必要になって来る。

PCT/AU84/001922号に於てろ過液流量を最大にするための洗浄サイクルの最適な頻度を選択する必要性について開示してあるが、要は全量過液流量を最大にして逆洗いのサイクル中に失われる時間と浸透率を最小限に保つことが肝要である。

殆んどの場合、ろ過工程の特徴はフィルター表面に固形物質が層状に付着し、この付着したものがそれ自体フィルター面として作用することである。この付着層は常に変化し当業者間では動的被膜(DYNAMIC MEMBRANE)とされるものである。腔内濾型フィルタ

ーに於ては付着層の一定変化は1部フィード・ストックの導入方法によって異なる。即ち濾維に対してフィード・ストックを平行に流入する所謂ロック・フローろ過方式によつて起こり、付着層は付着しつつかつ同時にはき去られるようになっている。

動的被膜はの望まれるものではないかも知れないが、又有効に作用する場合もある。フィルターの機能が動的被膜が充分に膜層されないがため発揮できないこともある。この動的被膜はフィード・ストックから生ずる固形物である場合、予めフィルター助剤として加えられる場合とがある。

動的被膜を利用する場合、注意しなければならないことは逆洗浄の条件をこれが過大になると動的被膜を取り過ぎ又減少になる閉塞固形物を解放できなくなるために適当に選定することである。動的被膜が余り取り去られ過ぎると、これを充分にフィルター面に膜層させるまでせ、ろ過液を1度供給タンクに戻さなければならなくなる。

大くの選択的分離方法の場合、液体のみの逆洗いを連続して行ひ流体による逆洗いはその間過時に行えば充分であることが判明している。重要な点は一定時間内にろ過液の体積を最大にし、同時にろ過液の量を維持することである。

#### 発明の開示

本発明による中空濾維フィルターの洗浄最適化方法は次の工程から成る

(i) 各圧きく液体及び/又は気体による逆洗いのサイクル後に生ずるろ過液流量の減少率からろ過液流量と時間の関係を表わす方程式を算出し、

(ii) 各逆洗いのサイクル毎に要した時間とろ過液量のロスを測定し、

(iii) ろ過消費量、ろ過時間及びろ過液流量と時間の関係から液体及び/又は気体による逆洗いの最適実施時間を算定する。

本発明方法を化学薬品洗浄にも適用できる。

又、本発明は上記の洗浄最適化方法に従う細孔中空濾維フィルターの作動方法も提供するものである。

本発明は又、フィード・ストックのろ過及び最適逆洗いのサイクルの自動的算定並びに実施装置を提供するもので、この装置は次の構成による。即ち、

(1) ろ過すべきフィード・ストックを容器内の有効中空濾維の外表面に導入し、該濾維の内腔からろ過液を採取する手段、

(ii) 液体及び気体逆洗いの媒体を濾維の内腔に導入する手段、

(iii) ろ過液流量の減少率を測定する手段、

(iv) 各逆洗いのサイクルに要した時間とろ過液のロスを考慮し最適逆洗いの回数を算出する手段及び

(v) フィルター内の濾維に算出した最適の回数以て逆洗いを実施する手段。

尚、上記の最適化方法に従ひ濾維の表面に動的被膜を形成維持することができる。即ちろ過液をフィード・ストックに戻すことにより、動的被膜の濾維面付着を行わせしめる。この付着状態はろ過液の質により判明できる。このろ過液の戻しは逆洗いのサイクルで毎に行う。

更に本発明は中空濾維フィルターの洗浄方法並びに装置を提供するもので、この方法は最終の洗浄サイクルからある一定時間亘つて積算されたろ過液流量(FLEX)が該最終サイクル後の一定時間と各洗浄サイクルに要した時間を加算したもので掛けられた瞬間ろ過液流量に等しかった時に洗浄サイクルを実施することを特徴とする。

上記の流量関係は次の式の如く算数的に表改できる。

$$\int_0^T v(t) \cdot dt = (T + T_0) \cdot c(T) \quad (1)$$

ここで  $t$  = 時間

$T$  = 最終洗浄サイクル後の測定時点

$T_c$  = 逆洗又は洗浄サイクルに要した時間

$v(t)$  = 時間  $t$  内のある時点のろ過液流量

$v(T)$  = 時間  $T$  の一定時におけるろ過液流量。

上記の関係式は次ぎのように求める。目的とするとこ  
ろは最大平均効率  $APR$  に於てフィルターを作動させる  
点にある。この  $APR$  は次ぎの式で表わす。

$$APR = \frac{1}{T + T_c} \int_0^T v(t) \cdot dt$$

$d(APR) / dT = 0$  の時間  $T$  を求めると

$$-\frac{1}{(T + T_c)^2} \int_0^T v(t) \cdot dt + \frac{v(T)}{T + T_c} = 0$$

又は

$$\int_0^T v(t) \cdot dt = (T + T_c) \cdot v(T)$$

になる。この時の条件は次ぎの通りに表わされる。即ち、

3 図は第 2 図と同じで、この場合実施例 1 に関するも  
う一組の試験データを示す。

第 4 図は第 1 図示のフィルター装置による実施例 2 に  
示す数回に亘る逆洗のサイクルに於ける時間に対する過  
濾流量を示すグラフ。

第 5 図乃至第 12 図は実施例 3 に於ける実験 1 乃至 8  
に関するデータを示す第 2 図及び第 3 図に類似するグラ  
フ。

#### 好ましい実施例の説明

第 1 図には示すフィルター装置に於て、フィード・タ  
ンク (20) はフィード・ライン (22) を介してフィルタ  
ー・ユニット (21) の供給側に接続されている。フィ  
ード・ライン (22) にはストレーナー (23)、フィード・  
ポンプ (24)、チェック・バルブ (25)、手動バルブ  
(28) 及び圧力計 (27) が設けられている。

フィルター・ユニット (21) にはカートリッジ又はシ  
ェルが設けられ、これに中空有孔ポリマー製繊維の束が  
入っている。この場合、各繊維の平均孔径は 0.2 ミク  
ロン、壁厚は 200 ミクロン、そして内腔径は 200 ミ  
クロンである。一束には 3,000 の中空繊維が含まれ  
ているが、この数又は各繊維の大きき等は作業上の要  
件に従い適宜変更できる。

濾過物排せつライン (28) はフィルター・ユニット

$$\int_0^T \{v(t) - v(T)\} \cdot dt = T_c \cdot v(T)$$

上記の条件は  $T_c$  が充分大きいと満すことができない。

本発明は又上記の方法を実施する装置を提供する。こ  
の装置は次ぎの構成による。

(i) ろ過すべきフィード・ストックを容器内の有効中  
空繊維の外表面に導入し、該繊維の内腔からろ過液を抜  
取る手段、

(ii) 液体及び逆洗の媒体を繊維内腔内に導入する手段、

(iii) 一定時間に亘つてろ過液体積を測定する手段、

(iv) ある時点に於ける瞬間ろ過液流量を測定する手段、  
及び

(v) 一定時間に亘るろ過液体積が一定時に加算した程  
度時間で掛けた瞬間ろ過液流量に等しくなる時を測定す  
る手段。

上記のろ過液体積の測定手段として積分流量計又はプ  
ログラム・コントローラーを用いることができる。

#### 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明 1 実施例による中空繊維フィルター装  
置を示す略図、

第 2 図は本発明による時間に対するろ過最大比を示  
し更に実施例 1 に関する一組の試験データを示すグラフ、

(21) 内の繊維供給側から濾過物返送ライン (29) と排  
せつライン (30) の接合点にまで延びている。ライン  
(28) には圧力計 (31) と手動バルブ (32) が設けられ  
ている。

ライン (29) は濾過物を気体作動バルブ (33) を介し  
てフィード・タンク (20) に送り込む。ライン (30) は  
濾過物を気体作動バルブ (34) を介してドレイン排せつ  
出口 (35) に送る。

繊維内腔の下端からの浸透物はライン (36) から抜取  
られ、上端からの浸透物はライン (37) から抜取られる。  
ライン (38) 及び (37) は気体作動バルブの設けられて  
いるライン (39) により連絡されている。主濾過物ライ  
ン (40) には圧力計 (41)、気体作動バルブ (42)、ろ  
過液品質検出器 (43)、液量計 (44) 及び手動バルブ  
(45) が設けられていて、ろ過液を排せつ出口 (46) に  
送る。

ライン (37) は気体作動バルブ (47) を介しドレイン  
出口 (35) にも連絡されている。

検出器 (43) は例えばクービ・メーターのようなも  
のでよい。液量計 (44) も例えば積分型のものでよい。

圧縮気体、例えば空気、はライン (48) を介してエ  
ア・フィルター (49)、圧力調節器 (50) から空気供給  
ライン (51) に供給される。空気供給ライン (51) には

圧力計(52)が設けられ、ソレノイド・バルブ(53)により制御を受け正しく空気を気体作動バルブ(33)に送る。

正しく空気がライン(54)を介して圧力調節器(55)に又ライン(57)を開してソレノイド・バルブ(56)に更にチェック・バルブ(58)を通過して浸透物接続ライン(38)に送られる。ライン(57)には圧力計(59)が設けられている。空気バイパス・ライン(60)は空気ライン(54)からソレノイド・バルブ(81)及びチェック・バルブ(82)を通過してライン(38)にまで延びる。

空気ライン(83)により空気供給ライン(81)はライン(49)上の気体作動バルブ(42)に接続されている。バルブ(42)はライン(83)上のソレノイド・バルブ(84)により制御される。ライン(51)とバルブ(47)間に接続された空気ライン(85)はソレノイド・バルブ(86)により制御される。ライン(51)とバルブ(38)間に接続されている空気ライン(87)は、ソレノイド・バルブ(88)により制御される。ライン(51)とバルブ(84)間に接続された空気ライン(89)はソレノイド・バルブ(70)により制御される。

プログラム・コントローラ(71)はライン(72、73)を介してメーター(43)とメーター(44)からの入力を受ける。コントローラ(71)はライン(74)を介して

フィード・ポンプ(24)に接続されている。

ライン(75)乃至(81)はそれぞれコントローラ(71)からの出力をソレノイド・バルブ(53)乃至(58)に送る。このように気体作動バルブ(33)、(34)、(38)、(42)及び(47)はバルブ(58)、(61)及びポンプ(24)と同じようにコントローラ(71)により制御される。

ろ過工程に於ては、タンク(20)からのフィードはライン(22)を介してろ過ユニット(21)に送り込まれる。この場合、バルブ(33)、(38)及び(42)は開でバルブ(34)と(49)閉である。バルブ(58)と(81)も閉で、ポンプ(24)はONである。フィード濾物(フィードからろ過液を除いたもの)はライン(28)、(29)を介してユニット(21)からタンク(20)に戻る。一方ろ過液はユニット(21)の上部からライン(37)、(38)を介し流水ライン(38)を介してユニット(21)の下部からのろ過液と合流する。ろ過液は最終的にはメーター(43)、(44)を通過して排せつ出口(46)から排せつされる。手動バルブ(26)、(82)、(45)はそれぞれのライン圧を調節するのに用いられる。

コントローラ(71)にはメーター(44)と(43)とからろ過液の質と量(時間の関数として)に関する情報を連続的に送られる。コントローラ(71)内には最速

化ルーティーンが組み込まれ、これにより逆洗いサイクルに要した時間とろ過液のロスとを考慮に入れて品質維持範囲内でのろ過液流量率の適正比を計るようになってい。実際コントローラ(71)により気体又は液体逆洗いサイクルの通時と一連の逆洗いに続く商品洗浄のサイクルの通時を算定され、バルブ(33)、(38)、(42)、(47)及び(84)、空気供給バルブ(58)、(61)、更にはポンプ(24)を作動させ気体又は液体による逆洗いを行う。

動的振換を望む場合は、ろ過液の状態が満足になるまでろ過液をフィードに戻す。このようにろ過液を染めることによりろ過工程が始まる。時間とろ過液の消費即ちロスを見ながら逆洗いの時間を適宜決定する。

本発明の好ましい実施例に於て、ろ過作業中に、コントローラ(71)により、ろ過液流量と時間の関係を示す方程式を連続的に算定し、これから逆洗いの中に生じた時間とろ過液のロスに関する情報を評価し、従って逆洗いの最速時間を算出する。この方法は一定時間毎に繰り返して逆洗いを打直し、逆洗いの最適化が計れるまで続ける。そして新しいサイクルの逆洗いに備える。この場合積分流量計を用いると方法がより簡単になる。

プログラム・コントローラ(71)により更に上記の積分流量と瞬間の流量との等化を見定める。

次ぎにかかげる実施例1乃至4に於て、各逆洗いサイクル後のろ過液流量、時間及びろ過液流量のピークからの減少率との関係を表す方程式は次ぎの通りである。

$$Y = \frac{100 - C}{(1 + MTN)} + C \quad (I)$$

ここでYはろ過液流量、

Tは時間、

Mは定数、

Nは定数、

Cは長時間に亘る流量を示す定数、

をそれぞれ表わす。

実施例1

水に懸濁された珪藻土約3.8g/lを含有する80リットルの試料を第1図示の装置に類似のろ過装置に於て連続的にろ過した。但しこの場合、プログラム・コントローラを用いなかった。装置には約一平方メートルのろ過面に均等する中空有孔纖維束を内蔵する単一殻内蔵型チューブカートリッジが設けられていた。凡てのフィードろ過液及び逆洗いした固形分はフィード・タンクに戻した。

二つの10分間換算を行い、ろ過液流量、フィードの濃度及び皮膜圧を1分間毎に測定した。装置の状態が安定した時点で次の測定結果が得られた。皮膜圧は実質的

に一定であった。

表1-操業1

| 時間<br>(分) | 濃度<br>(g/L) | 流量<br>(L/hr) | 最大流量<br>% |
|-----------|-------------|--------------|-----------|
| 0         | 3.71        | 990          | 100       |
| 1         | 3.54        | 930          | 93.9      |
| 2         | 3.41        | 900          | 90.0      |
| 3         | 3.29        | 880          | 88.9      |
| 4         | 3.26        | 875          | 88.4      |
| 5         | 3.14        | 850          | 85.9      |
| 6         | 3.09        | 835          | 84.3      |
| 7         | 3.11        | 825          | 83.3      |
| 8         | 3.00        | 820          | 82.8      |
| 9         | 2.97        | 800          | 80.0      |
| 10        | 2.94        | 795          | 80.3      |

表1-操業2

| 時間<br>(分) | 濃度<br>(g/L) | 流量<br>(L/hr) | 最大流量<br>% |
|-----------|-------------|--------------|-----------|
| 0         | 3.59        | 1050         | 100       |
| 1         | 3.51        | 1000         | 95.2      |
| 2         | 3.38        | 975          | 92.9      |
| 3         | 3.36        | 940          | 89.5      |
| 4         | 3.32        | 925          | 88.2      |
| 5         | 3.26        | 900          | 85.7      |
| 6         | 3.21        | 880          | 83.8      |
| 7         | 3.18        | 875          | 83.3      |
| 8         | 3.21        | 865          | 82.4      |
| 9         | 3.17        | 855          | 81.4      |
| 10        | 3.15        | 850          | 80.9      |

操業1に於ける過渡流量の減少は10分に亘って99.0 L/hrから79.5 L/hrであった。操業2に於けるそれは105.0 L/hrから85.0 L/hrであった。

方程式(II)を測定結果に当てはめその結果を第2図及び第3図にグラフで示した。

方程式(II)の理論曲線を表1の結果に適用し、又係数C、M及びNを求めるに当っては最小平方根曲線コンピュータ・プログラムを用いた。

方程式(II)の係数及び平方根の和は次ぎの通りであった(括弧内はカッコ内)。

|       | 操業 1             | 操業 2             |
|-------|------------------|------------------|
| C     | 71.959<br>(1.84) | 69.119<br>(1.34) |
| M     | 12.886<br>(1.95) | 0.048<br>(0.90)  |
| N     | 1.0              | 1.0              |
| 平方根の和 | 4.93             | 1.52             |

実験設計上の制約から生じた急激な濃度変化を調整したが、理論曲線を表1のデータに適用するに当って余り偏差がなかった。濃度調整は次ぎのように行われた。

濃度(K)は当初の濃度(Ko)のパーセントで表わ

す。

$$K/K_o \% = \left[ \frac{(100-K)}{(1+jch)} + k \right] \quad \text{III}$$

係数k、j及びhを評価すると、操業1ではそれぞれ61.3、5.88及び0.91であり、操業2では84.0、27.86及び1.216であった。

計算したk、j及びhの値を入れた上記方程式(III)を次ぎの式に当てはめると、

$$\text{過渡流量} = \frac{100-C}{(1+M(K/K_o)^N)} + C$$

M、N及びCの値はK/Koの調整を行わなかった場合に比べて余り大差はなかった。

従って空気による逆洗いの最適時間を計算すると、各操業に於て7分間であり、この場合逆洗いの時の時間ロスが30秒と考えた。この計算の基本プログラムは次の通りである。

#### プログラムA

```

10 LPRINT "気体逆洗いの時間間隔の最適化"
20 INPUT "操業番号"; R
30 INPUT "M (時間単位),
   C (最初のレート)"; M, C
40 LPRINT "操業番号"
   ; R ; "M=" ; M ; "C=" ; C

```

```

50 LPRINT "時間 (hr) " ;
   最適 OUTPUT (ℓ/hr)
60 FOR T=0 TO 1/3
   STEP 1/60
70 A = (100-C) * LOG (1+M * T)
   /M + C * T
80 P = A (T+1/120)
90 LPRINT T, P
100 NEXT

```

注：項目70は

$$A = \left[ \frac{(100-C) \cdot \log}{(1+M \cdot T)} + C \cdot T \right]$$

に等しい。

AはT時に於ける積分流量に等しい。

$$A = \int \frac{dt}{1+Mt} = \frac{1}{M} \log (1+Mt)$$

項目80に於て、 $1/120$ は時間で表わした30秒間逆洗いに相当し、従ってPは最終逆洗いサイクルと洗浄時より経過した時間の和で割った積分流量に等しい。このようにPは平均生産率である。項目90はPが最大である時の最適時間を示す。

量に等しいものと定義でき、最適時間とはPが最少である時である。実施例1の場合この時間とは7分である。

#### 実施例2

ベントナイト50gと陸藻土50gを水20リットルに懸濁しこれを実施例1のろ過装置と同様な装置に導入した。空気による逆洗いを10分間毎繰り返した。その結果を第4図に示す。各逆洗いサイクル後の戻り流量は表II示す。

表II

| 逆洗い時間<br>(分) | 流 量<br>(ℓ/hr) |
|--------------|---------------|
| 0            | 560           |
| 10           | 510           |
| 20           | 450           |
| 30           | 460           |
| 40           | 450           |
| 50           | 480           |
| 60           | 450           |

表記の通り各逆洗いサイクル後のろ過流量はピーク値は6回のサイクルに亘り560ℓ/hrから450ℓ/hr

実施例1は2方程式(1)を用いて評価できる。基本プログラムは次の通りである。

#### プログラムB

```

10 LPRINT "気体逆洗い時間間隔の最適化"
20 INPUT "操業番号" ; R
30 INPUT "M (時間単位)、
   C (最初のレート)" ; M, C
40 LPRINT "操業番号"
   ; R ; "M=" ; M ; "C=" ; C
50 LPRINT
   "最適化 OUTPUT の時間 (hr) "
60 FOR T=1 TO 1/3
   STEP 1/60
70 A = ((100-C) * LOG (1+M * T))
   /M + C * T
80 B = ((100-C) / (1+M * T))
   + C) * (T+1/120)
90 P = A - B
100 LPRINT T, P
110 NEXT T

```

AはT時に於ける積分流量、BはT時に於ける瞬間の流量で洗浄プラス最終逆洗い後の経過時間の和を掛けたもの。Pは瞬間流量(B)を引いたT時に於ける積分流

に減少した。各ピーク値を結ぶ曲線を作るのに前記方程式(II)を用いた。この場合の係数は、

$$C \cdots 70.0$$

$$M \cdots 2.0$$

$$N \cdots 1.0$$

タイム・ロスを考慮して薬品洗浄の最適時間は1時間と計算された。この計算方法は実施例1と同じである。但し基本プログラム中項目60のP値は130-150時間に亘るものと変更する。即ち

```

60 FOR T=130 TO 160
   STEP 1

```

又、項目80についてもこれを

$$80 P = A / (T+1)$$

とする。

#### 実施例3

新たに析出した硫酸第2鉄199.8gを水20リットルに入れ前述の方法で連続的にろ過した。この場合もコントローラーを用いなかった。温度を $25 \pm 2$ に保った。入口圧を200KPa(g)、出口圧を100KPa(g)に保ち、一方ろ過液圧を0から45KPa(g)まで変えた。八つの操業に亘るろ過流量は表IIIに示す。

表三

| 時 間<br>(分) | 流 量<br>(ℓ/hr) | 最大流量<br>% | 時 間<br>(分) | 流 量<br>(ℓ/hr) | 最大流量<br>% |
|------------|---------------|-----------|------------|---------------|-----------|
| 操業1        |               |           | 操業5        |               |           |
| 0          | 740           | 100.0     | 0          | 760           | 100.0     |
| 1          | 595           | 80.4      | 1          | 645           | 84.2      |
| 2          | 525           | 70.9      | 2          | 575           | 71.7      |
| 3          | 475           | 64.2      | 3          | 515           | 62.5      |
| 4          | 425           | 57.4      | 4          | 475           | 53.8      |
| 5          | 400           | 54.1      | 5          | 445           | 49.5      |
| 6          | 375           | 50.1      | 6          | 420           | 45.7      |
| 7          | 350           | 47.3      | 7          | 400           | 42.4      |
| 8          | 330           | 44.6      | 8          | 385           | 40.8      |
| 9          | 310           | 41.9      | 9          | 375           | 38.6      |
| 10         | 295           | 39.9      | 10         | 360           | 37.0      |
| 逆洗い        |               |           | 逆洗い        |               |           |
| 操業2        |               |           | 操業6        |               |           |
| 0          | 760           | 100.0     | 0          | 815           | 100.0     |
| 1          | 615           | 80.9      | 1          | 690           | 84.7      |
| 2          | 530           | 69.7      | 2          | 600           | 73.6      |
| 3          | 475           | 62.5      | 3          | 540           | 66.3      |
| 4          | 420           | 55.3      | 4          | 490           | 60.1      |
| 5          | 385           | 50.7      | 5          | 465           | 57.1      |
| 6          | 370           | 48.7      | 6          | 440           | 54.0      |
| 7          | 350           | 46.1      | 7          | 410           | 50.3      |
| 8          | 330           | 43.4      | 8          | 390           | 47.9      |
| 9          | 315           | 41.4      | 9          | 375           | 46.0      |
| 10         | 300           | 39.5      | 10         | 345           | 42.3      |
| 逆洗い        |               |           | 逆洗い        |               |           |

| 時 間<br>(分) | 流 量<br>(ℓ/hr) | 最大流量<br>% | 時 間<br>(分) | 流 量<br>(ℓ/hr) | 最大流量<br>% |
|------------|---------------|-----------|------------|---------------|-----------|
| 操業3        |               |           | 操業7        |               |           |
| 0          | 760           | 100.0     | 0          | 810           | 100.0     |
| 1          | 630           | 84.0      | 1          | 695           | 85.8      |
| 2          | 550           | 73.3      | 2          | 605           | 74.7      |
| 3          | 495           | 66.0      | 3          | 540           | 66.7      |
| 4          | 450           | 60.0      | 4          | 500           | 61.7      |
| 5          | 430           | 57.3      | 5          | 460           | 56.8      |
| 6          | 400           | 53.3      | 6          | 440           | 54.3      |
| 7          | 390           | 52.0      | 7          | 415           | 51.2      |
| 8          | 365           | 48.7      | 8          | 395           | 48.8      |
| 9          | 350           | 46.7      | 9          | 380           | 46.9      |
| 10         | 330           | 44.0      | 10         | 360           | 44.4      |
| 逆洗い        |               |           | 逆洗い        |               |           |
| 操業3        |               |           | 操業8        |               |           |
| 0          | 760           | 100.0     | 0          | 830           | 100.0     |
| 1          | 645           | 84.9      | 1          | 700           | 84.3      |
| 2          | 580           | 76.3      | 2          | 600           | 72.3      |
| 3          | 525           | 69.1      | 3          | 540           | 65.1      |
| 4          | 485           | 63.8      | 4          | 495           | 59.6      |
| 5          | 460           | 60.5      | 5          | 460           | 55.4      |
| 6          | 430           | 56.6      | 6          | 435           | 52.4      |
| 7          | 410           | 53.9      | 7          | 410           | 49.4      |
| 8          | 395           | 52.0      | 8          | 390           | 47.0      |
| 9          | 375           | 49.3      | 9          | 375           | 45.2      |
| 10         | 360           | 47.4      | 10         | 360           | 43.4      |
| 逆洗い        |               |           | 終 了        |               |           |

方程式(Ⅱ)を用いそれぞれ第5図乃至第12図に  
 グラフで示した。第5図は操業1、第6図は操業2、等  
 ヲ、第12図は操業8に相当する。用いた係数は次ぎの  
 通りで、基準流量はカッコ内に示した。各ケースのN  
 はほぼ1に近い。従って以下の計算では1として用いた。

| 操業No. | M          | C          | 基準平方根の和 |
|-------|------------|------------|---------|
| 1     | 17.0 (1.0) | 20.0 (1.8) | 8.39    |
| 2     | 28.6 (0.6) | 20.4 (1.0) | 2.75    |
| 3     | 16.4 (0.7) | 25.0 (1.3) | 3.95    |
| 4     | 14.4 (0.5) | 26.2 (1.0) | 1.91    |
| 5     | 15.6 (0.4) | 27.1 (0.7) | 0.94    |
| 6     | 14.5 (0.7) | 20.6 (1.7) | 5.03    |
| 7     | 14.3 (0.5) | 21.6 (1.1) | 2.06    |
| 8     | 16.7 (0.6) | 23.3 (1.0) | 2.24    |

逆洗のタイム・ロスを通り30秒と考え、プログラムA及びBを用いてろ過液ロスを算出して、各操業に於ける逆洗の最過時間を計算すると次ぎの通りである。

| 操業 | 最 過 時 間 |        |
|----|---------|--------|
|    | プログラムB  | プログラムA |
| 1  | 2, 5    | 2, 5   |
| 2  | 2, 5    | 2, 5   |
| 3  | 2, 5    | 3      |
| 4  | 2, 5    | 3      |
| 5  | 2, 5    | 3      |
| 6  | 2, 5    | 2, 5   |
| 7  | 2, 5    | 3      |
| 8  | 2, 5    | 2, 5   |

#### 実施例4

20リットルの水に50gの珪藻土と50gのペントナイトを懸濁し、これを実施例3の如くろ過した。温度を25±2℃、入口圧を200KPa(g)、出口圧を100KPa(g)にそれぞれ保った。ろ過液圧を10乃至50KPa(g)に変化させた。12の操業に於けるろ過液流量は表IVに示す。

表IV

| 時 間<br>(分) | 流 量<br>(ℓ/hr) | 最大流量<br>% | 時 間<br>(分) | 流 量<br>(ℓ/hr) | 最大流量<br>% |
|------------|---------------|-----------|------------|---------------|-----------|
| 操業1        |               |           | 操業2        |               |           |
| 0          | 850           | 100.0     | 0          | 840           | 100.0     |
| 1          | 710           | 80.7      | 1          | 695           | 83.1      |
| 2          | 630           | 69.9      | 2          | 600           | 72.3      |
| 3          | 550           | 63.3      | 3          | 545           | 65.1      |
| 4          | 510           | 59.0      | 4          | 505           | 60.8      |
| 5          | 480           | 55.4      | 5          | 480           | 57.8      |
| 6          | 460           | 53.6      | 6          | 460           | 55.4      |
| 7          | 445           | 51.8      | 7          | 445           | 53.6      |
| 8          | 435           | 50.6      | 8          | 430           | 51.8      |
| 9          | 425           | 49.4      | 9          | 425           | 51.2      |
| 10         | 420           | 48.2      | 10         | 420           | 50.6      |
| 逆洗い        |               |           | 逆洗い        |               |           |
| 操業3        |               |           | 操業4        |               |           |
| 0          | 830           | 100.0     | 0          | 830           | 100.0     |
| 1          | 670           | 80.7      | 1          | 690           | 83.1      |
| 2          | 580           | 69.9      | 2          | 600           | 72.3      |
| 3          | 525           | 63.3      | 3          | 540           | 65.1      |
| 4          | 490           | 59.0      | 4          | 505           | 60.8      |
| 5          | 460           | 55.4      | 5          | 480           | 57.8      |
| 6          | 445           | 53.6      | 6          | 460           | 55.4      |
| 7          | 430           | 51.8      | 7          | 445           | 53.6      |
| 8          | 420           | 50.6      | 8          | 430           | 51.8      |
| 9          | 410           | 49.4      | 9          | 425           | 51.2      |
| 10         | 400           | 48.2      | 10         | 420           | 50.6      |
| 逆洗い        |               |           | 逆洗い        |               |           |

| 時 間<br>(分) | 流 量<br>(ℓ/hr) | 最大流量<br>% | 時 間<br>(分) | 流 量<br>(ℓ/hr) | 最大流量<br>% |
|------------|---------------|-----------|------------|---------------|-----------|
| 操業5        |               |           | 操業6        |               |           |
| 0          | 850           | 100.0     | 0          | 800           | 100.0     |
| 1          | 695           | 81.8      | 1          | 670           | 83.8      |
| 2          | 610           | 71.8      | 2          | 580           | 72.5      |
| 3          | 550           | 64.7      | 3          | 520           | 65.0      |
| 4          | 510           | 60.0      | 4          | 490           | 61.3      |
| 5          | 485           | 57.1      | 5          | 460           | 57.5      |
| 6          | 465           | 54.7      | 6          | 445           | 55.6      |
| 7          | 450           | 52.9      | 7          | 430           | 53.8      |
| 8          | 440           | 51.8      | 8          | 420           | 52.5      |
| 9          | 430           | 50.6      | 9          | 410           | 51.3      |
| 10         | 425           | 50.0      | 10         | 405           | 50.6      |
| 逆洗い        |               |           | 逆洗い        |               |           |
| 操業7        |               |           | 操業8        |               |           |
| 0          | 780           | 100.0     | 0          | 750           | 100.0     |
| 1          | 670           | 85.9      | 1          | 650           | 86.7      |
| 2          | 575           | 73.7      | 2          | 565           | 75.3      |
| 3          | 520           | 66.7      | 3          | 520           | 69.3      |
| 4          | 480           | 61.5      | 4          | 480           | 64.0      |
| 5          | 460           | 59.0      | 5          | 455           | 60.7      |
| 6          | 445           | 57.1      | 6          | 440           | 58.7      |
| 7          | 430           | 55.1      | 7          | 430           | 57.3      |
| 8          | 425           | 54.5      | 8          | 420           | 56.0      |
| 9          | 415           | 53.2      | 9          | 410           | 54.7      |
| 10         | 410           | 52.6      | 10         | 405           | 54.0      |
| 逆洗い        |               |           | 逆洗い        |               |           |

| 時 間<br>(分) | 流 量<br>(ℓ/hr) | 最大流量<br>% | 時 間<br>(分) | 流 量<br>(ℓ/hr) | 最大流量<br>% |
|------------|---------------|-----------|------------|---------------|-----------|
| 操業9        |               |           | 操業10       |               |           |
| 0          | 850           | 100.0     | 0          | 820           | 100.0     |
| 1          | 680           | 80.0      | 1          | 670           | 81.7      |
| 2          | 585           | 68.8      | 2          | 575           | 70.1      |
| 3          | 530           | 62.4      | 3          | 520           | 63.4      |
| 4          | 490           | 57.6      | 4          | 480           | 58.5      |
| 5          | 470           | 55.3      | 5          | 460           | 56.1      |
| 6          | 450           | 52.9      | 6          | 440           | 53.7      |
| 7          | 430           | 50.6      | 7          | 430           | 52.4      |
| 8          | 420           | 49.4      | 8          | 415           | 50.6      |
| 9          | 410           | 48.2      | 9          | 405           | 49.4      |
| 10         | 400           | 47.1      | 10         | 400           | 48.8      |
| 逆洗い        |               |           | 逆洗い        |               |           |
| 操業11       |               |           | 操業12       |               |           |
| 0          | 800           | 100.0     | 0          | 800           | 100.0     |
| 1          | 650           | 81.3      | 1          | 650           | 81.3      |
| 2          | 565           | 70.6      | 2          | 560           | 70.0      |
| 3          | 500           | 62.5      | 3          | 500           | 62.5      |
| 4          | 470           | 58.8      | 4          | 480           | 60.0      |
| 5          | 450           | 56.3      | 5          | 445           | 55.6      |
| 6          | 435           | 54.4      | 6          | 430           | 53.8      |
| 7          | 420           | 52.5      | 7          | 420           | 52.5      |
| 8          | 410           | 51.3      | 8          | 410           | 51.3      |
| 9          | 400           | 50.0      | 9          | 400           | 50.0      |
| 10         | 395           | 49.4      | 10         | 395           | 49.4      |
| 逆洗い        |               |           | 終 了        |               |           |

用いた係数と偏差値(カッコ内)は下記の通りである。

| 検索№ | M               | C             | N              | 残留平方和の和 |
|-----|-----------------|---------------|----------------|---------|
| 1   | 65.1<br>(20.2)  | 41.5<br>(1.7) | 1.27<br>(0.08) | 3.560   |
| 2   | 52.9<br>(5.7)   | 41.8<br>(0.6) | 1.18<br>(0.03) | 0.387   |
| 3   | 39.9<br>(3.7)   | 39.3<br>(0.6) | 1.09<br>(0.02) | 0.273   |
| 4   | 53.4<br>(5.9)   | 42.5<br>(0.6) | 1.19<br>(0.03) | 0.408   |
| 5   | 43.6<br>(5.9)   | 41.1<br>(0.8) | 1.12<br>(0.03) | 0.589   |
| 6   | 66.9<br>(7.8)   | 43.7<br>(0.6) | 1.25<br>(0.03) | 0.460   |
| 7   | 137.3<br>(16.8) | 48.1<br>(0.4) | 1.44<br>(0.03) | 0.482   |
| 8   | 82.7<br>(12.6)  | 47.9<br>(0.7) | 1.34<br>(0.04) | 0.716   |
| 9   | 35.1<br>(4.5)   | 37.4<br>(0.9) | 1.05<br>(0.03) | 0.541   |
| 10  | 58.3<br>(7.1)   | 41.5<br>(0.6) | 1.18<br>(0.03) | 0.493   |
| 11  | 65.6<br>(13.3)  | 48.9<br>(1.0) | 1.20<br>(0.05) | 1.323   |
| 12  | 62.3<br>(15.2)  | 42.6<br>(1.2) | 1.19<br>(0.06) | 1.908   |

タイム・ロスを30秒と考え且つろ過液ロスを算出して各逆洗いの最通時間を下記のプログラムを用いて計算した。

#### プログラムC

```

10  LPRINT "気体逆洗いの時間間隔の最適化"
20  INPUT "操業番号"; R
30  INPUT "M (時間単位)、
      C (%～最初のレート)"; M, C
40  LPRINT "操業番号"
      ; R; "M="; M; "C="; C
      "N="; N
50  LPRINT
      "時間 (hr) 最適化 OUTPUT"
60  Y=0
70  FOR T=0 TO 1/3
      STEP 1/720
80  A=((100-C)
      /(1+(M*(T/N))))+C
90  B=((100-C)
      /(1+M*
      ((T+1/720)/N)))+C
100  Y=Y+((A+B)/1440)
110  P=Y/(T+1/120)

```

```

120  IF (720*T) MOD (120*P)
      =0 THEN 130 ELSE 140

```

```

130  LPRINT T, P

```

```

110  NEXT T

```

各逆洗いに於ける最通時間を表Vに示す。

表V

| 操業 | 最通時間<br>(分) | 操業 | 最通時間<br>(分) |
|----|-------------|----|-------------|
| 1  | 2           | 7  | 2           |
| 2  | 2           | 8  | 2, 25       |
| 3  | 2           | 9  | 2           |
| 4  | 2           | 10 | 2           |
| 5  | 2           | 11 | 2, 5        |
| 6  | 2           | 12 | 2           |

#### 実施例5

TiO<sub>2</sub> 1300gを30リットル水に50℃で熱処理、これを第1図の如き装置でろ過した。この場合プログラム・コントローラーを用いた。この場合逆洗いのサイクルは1分間、フィード入口圧は200KPa、フィード出口圧は90KPa、ろ過液背圧は0であった。

ろ過工程は最通時間と、最通時間より長短の各ケース

について次のように実施された。

(I) コントローラーにより逆流サイクルを凡そ80秒に選択した。平均生産率は423ℓ/hrであった。

(II) ろ過作業を手動セットで逆流サイクル間隔を6分にした。この場合平均生産率は271ℓ/hrであった。

(III) 次にろ過作業を手動セットで25秒間隔に上げて行った。平均生産率は279ℓ/hrであった。

このように流量が急激に低下する場合逆流サイクル間隔を適正に選ぶことによりろ過作業の効率に大きな相違が生ずる。

#### 実施例6

30リットルの水に300gのCa(OH)<sub>2</sub>を50℃でろ過した(実施例5と同じ)。フィード入口圧は150KPa、フィード出口圧は90KPa、ろ過液背圧は0であった。逆流タイム・ロスは1分であった。

実施例5の要領で次のようにろ過作業を行った。

(I) コントローラーにより最速逆流サイクル間隔を5分に設定した。平均生産率は1097ℓ/hrであった。

(II) 手動で上記間隔を10分にセットした。平均生産率は1056ℓ/hrであった。

(III) 手動で上記間隔を100秒にセットした。平均生産率は946ℓ/hrであった。

上述した本発明につき種々その実施態様に変更を加え

ることが考えられる。例えば装置の保守、用いる流体のコスト等を考慮する時、ここに言う最速時間も自ずと変化し得る。

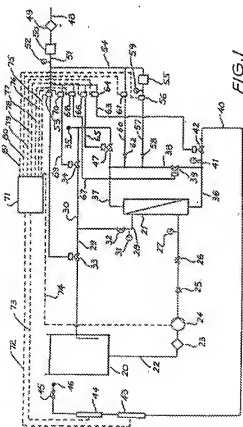
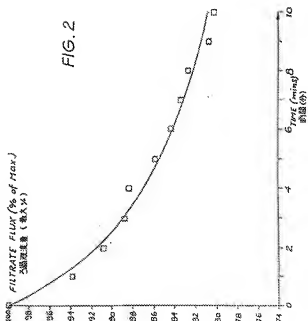
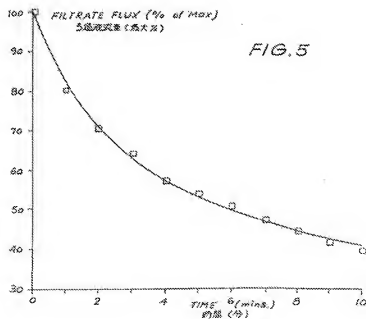
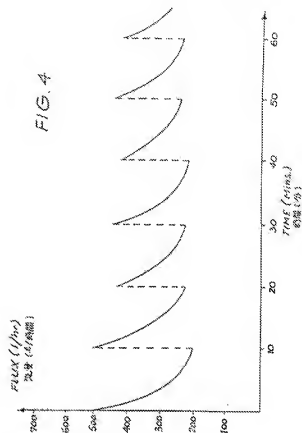
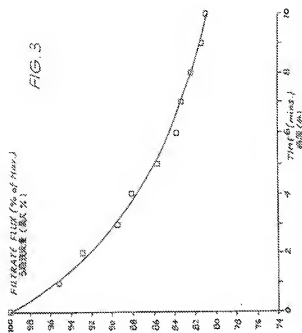
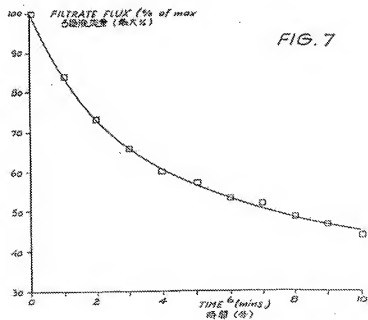
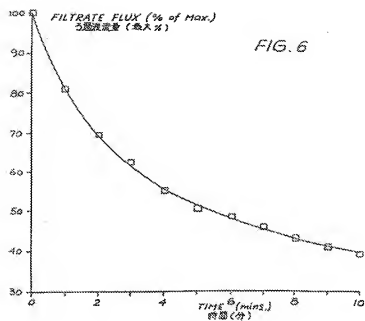
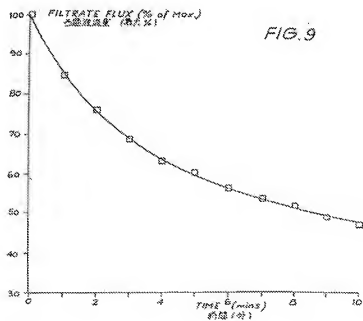
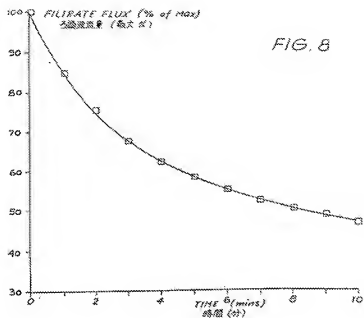


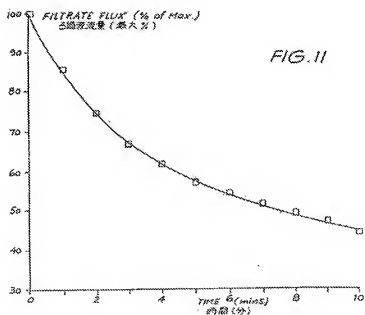
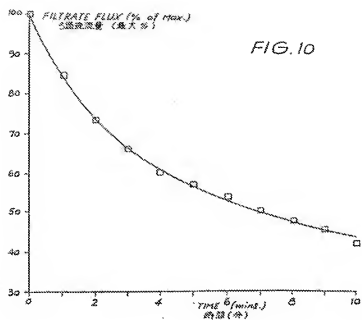
FIG. 2





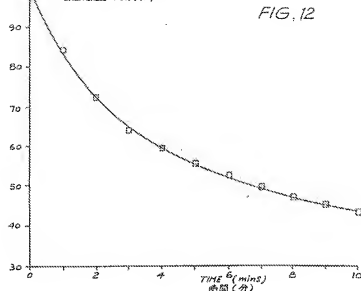






FILTRATE FLUX (% of Max.)  
ろ過液流量 (最大%)

FIG. 12



## 国際調査報告

International Searching Report No. PCT/JP 87/00201

1. SUBMITTED BY: KUBOTA LUBRICANTS CO., LTD. (Applicant)  
 2. INVENTOR: KUBOTA LUBRICANTS CO., LTD. (Inventor)  
 3. DATE: 01/10/87 (Date of Filing)  
 4. IPC CLASS: B01D 21/00 (IPC Class)  
 5. TITLE: FILTRATE FLUX (Title)  
 6. SUMMARY: (Summary of the invention)  
 7. CLAIMS: (Claims of the invention)  
 8. REFERENCES: (References cited)  
 9. OTHER INFORMATION: (Other information)  
 10. SIGNATURE: (Signature of the applicant)  
 11. DATE: 06/11/87 (Date of Signature)  
 12. NAME: K. CARTER (Name of the examiner)  
 13. OFFICE: Australian Patent Office (Office of the examiner)

SUMMARY OF THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON  
INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/JP 87/00201

This Annex lists the known "A" publication level patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for those publications which are merely given for the purpose of information.

| Patent Document Cited In Search Report | Patent Family Numbers                                |
|--|--|
| NO 8602658                             | NO 80124/85<br>AU 45921/85<br>EP 202084<br>DE 213630 |
| AU 45921/85                            | AT 7740/84<br>ES 549372<br>GB 2144779<br>JA 850666   |
| US 4232254                             | AZ 70779/81<br>US 4444156<br>ZA 8320343              |
| US 4605526                             | DK 4823/81<br>US 4444527<br>MO 816234                |
|  | JP 61119716  |

END OF ANNEX